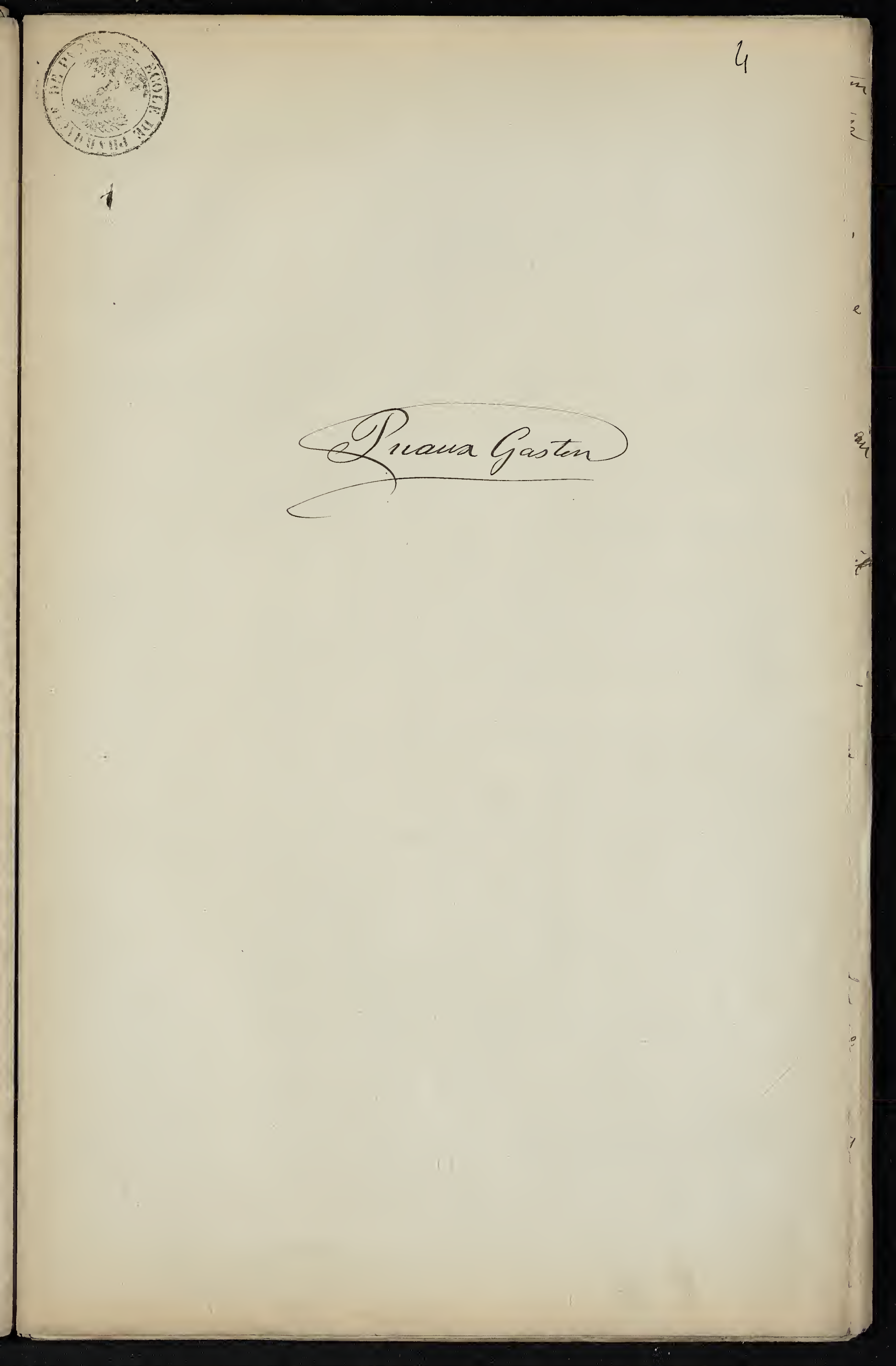

4
ECOLE DE PHARMACIE DE PARIS
Gaston

Picaux Gaston

Analyse spectrale

Historique — Herschell, vers 1822 fit la remarque que les corps gazeux incandescent donnent un spectre composé de lignes brillantes très-étroites et dont la place invariable pour un même gaz peut servir à le caractériser.

Les corps solides ou liquides portés à l'incandescence n'offraient aucune de ces raies

Plus tard Wheatstone remarqua que les étincelles électriques donnaient un spectre avec des raies brillantes et discontinues

Ce ne fut qu'en 1855 que MM. Kirchoff et Bunsen inventèrent réellement l'analyse spectrale.

Le spectre solaire fourni par un prisme dans la condition du minimum de déviation donne après avoir été réfracté par une lentille qui en donne une image plus nette, une série de raies dont obscures dont la position est invariable tant que l'on produit le spectre avec la lumière solaire. Ces diverses raies n'ont servi à l'origine que de points de repères sur le spectre. On les a désignées, en commençant par les raies les moins réfrangibles par les diverses lettres de l'alphabet. La raie A est dans le rouge et la raie H dans le violet

Diverses raies qui paraissaient simples à l'origine se sont dédoublées quand on les a observées avec des appareils plus perfectionnés.

Spectroscope — L'appareil servant à faire l'analyse spectrale se nomme spectroscope — L'analyse spectrale a pour but de caractériser la présence d'un corps au moyen du spectre qu'il fournit à l'état incandescent

Il se compose d'un prisme qui reçoit les rayons lumineux fournis par une lampe Bunsen; ces rayons lumineux sont dirigés par des lentilles sur le prisme qui Un spectre se produit et il est observé au moyen d'une lunette qui a pour but

L'
L
flamme

d'obtenir le spectre dans toute sa netteté.
Une 3e lunette projette une échelle graduée dans le champ de la lunette objective; on aperçoit en même temps et le spectre et l'échelle graduée

Méthode pour faire une analyse spectrale — La flamme de la lampe Bunsen observée au spectroscope donne un spectre continu. Voici ce que l'on observe si l'on vient à y placer un fil de platine plongé dans une dissolution saline

MM. Kirchoff et Bunsen ont d'abord remarqué que l'azotate, le chlorure, l'acétate de soude produisaient les mêmes raies; de sorte qu'ils en conclurent que la base seule a une influence sur les raies obtenues.
Avec les métaux alcalins ils obtinrent des raies simples, ~~avec~~ en petit nombre; avec les métaux proprement dits le nombre des raies obtenues était énorme.

Lithium — Une raie rouge et une raie jaune orangée
Potassium — Une raie rouge près de A et une violette
Strontium — Un grand nombre de raies dont une rouge et une bleue.
Calcium — Des bandes orangées et une verte.

Ils découvrirent ainsi que le lithium est répandu partout.

Ce procédé a servi à trouver des métaux nouveaux. En observant le spectre de certaines substances, ils en conclurent par l'apparition de nouvelles raies à la présence d'un corps nouveau.

Rubidium Le Rubidium fut découvert dans le lépidolithe de Saxe. On précipita de ce minerai toutes les substances connues et il resta après cette précipitation une solution qui examinée au spectroscope donnait une belle raie rouge. On en conclut à la présence d'un métal nouveau qui fut nommé rubidium et qu'on isole en se basant sur l'insolubilité ~~de sa~~ plus grande du chloroplatinate de rubidium que du chloroplatinate de potassium

Cæsium — Le Cæsium fut découvert dans les eaux minérales de Durckheim; il est caractérisé par une raie bleue

Thallium — Le thallium fut découvert dans les résidus des chambres de plomb par MM. Crookes et Lamy.

Gallium Lecoq de Boisbaudran a découvert un métal caractérisé par deux raies violettes. Il l'a nommé Gallium (Le coq?)

Les gaz observés dans des tubes de Geissler traversés par les étincelles d'une machine d'induction donnent un spectre caractérisé par un nombre de raies considérables. Selon la température à laquelle le gaz est porté les nombre et la disposition des raies varient. Les lignes observées s'étalent avec la pression que l'on fait subir au gaz et les spectres tendent à devenir continus comme les spectres des liquides et solides.

Spectres d'émission ~~d'absorption~~ — Spectres d'absorption; spectres d'émission —

La flamme de l'alcool salé observée au spectroscope donne un spectre caractérisé par une belle raies jaune qui occupe la même place que la raie D du spectre solaire. On obtient ainsi le spectre d'émission du sodium.

Spectres d'absorption — Si on projette sur la flamme de l'alcool salé ~~la~~ une lumière éclatante, on obtient un nouveau spectre qui, ~~au lieu~~ à la place de la raie jaune brillante D, donne une raie noire.

Voici l'explication de ce fait.

La flamme de l'alcool salé a un grand pouvoir émissif pour la lumière jaune; puisqu'il y a identité entre chaleur et lumière, nous pouvons en conclure que cette flamme aura un grand pouvoir absorbant pour cette même lumière. Elle absorbe donc les rayons jaunes émis par la flamme éclatante; cette absorption correspondant à la réfrangibilité de la raie D donnera une ligne obscure au lieu de la ligne brillante qui existait tout à l'heure. Le spectre ainsi obtenu le spectre d'absorption est l'inverse du spectre d'émission.

Analyse du soleil. — Nous pourrons donc caractériser un corps par la position des raies ~~qui~~ de son spectre.

Le spectre solaire donnant la ~~même~~ raie D du sodium nous pourrons en conclure que ce métal existe dans le soleil. On a conclu, en se basant sur ce même principe, à la présence ~~de l'~~ du fer, de l'hydrogène dans le soleil.

Le soleil donnant des spectres d'absorption, nous pouvons d'abord en conclure qu'il n'est pas uniquement formé d'un corps solide incandescent. Il est entouré d'une atmosphère gazeuse contenant diverses substances qui absorbent les rayons émis par son noyau incandescent.

Toutes les planètes donnent le même spectre que le soleil.

Le spectre donné par les diverses étoiles varient avec chacune d'elles.

Sensibilité de l'analyse spectrale — MM. Kirchoff et Bunsen ont remarqué que ce procédé d'analyse était excessivement sensible.

Dans une salle d'une capacité de 60 mètres cubes environ ils firent détonner un poids mélange de chlorate de soude et de charbon. Au bout d'un certain temps le spectre d'une flamme qu'ils observaient donna la raie D caractéristique du sodium; ils observèrent le temps pendant lequel cette raie subsistait et ils purent voir qu'une quantité de sodium donnée par la fraction $\frac{1}{1000000000}$, suffisait pour la produire.

Observation — Pour obtenir une plus grande dispersion des spectres, on a construit des spectroscopes avec un nombre considérable de prismes.

Guaud

Piaux Gaston -



1.

Procédés divers d'alcoométrie

L'alcoométrie a pour but, étant donné un mélange d'eau et d'alcool de reconnaître, dans quelles proportions ces liquides sont mélangés.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour arriver à ce but. On peut partir de principes différents:

1° Le point d'ébullition d'un mélange d'eau et d'alcool sera d'autant moins élevé que la proportion du liquide le plus volatil, l'alcool, sera plus grande. Les instruments fondés sur ce principe prennent le nom d'ébullioscope.

Le plus employé est l'ébullioscope de Malligand. On prend la température d'ébullition de la liqueur alcoolique et d'après cette température on déduit au moyen de tables construites à l'avance les proportions des deux liquides mélangés.

2° On peut employer un procédé fondé sur la distillation de deux liquides mélangés. Cette distillation s'opérant à une température déterminée la quantité des deux liquides qui passent à la distillation est proportionnelle à la densité de vapeur de ce liquide et à la tension maximum de cette vapeur pour la température à laquelle on opère. L'appareil de Gay-Lussac, modifié par Salleron est fondé sur ce procédé.

3° On peut employer des instruments spéciaux nommés alcoomètres, dont le principe est le suivant: un corps s'enfoncera d'autant plus dans un mélange d'eau et d'alcool que ce mélange sera plus riche en alcool.

Baumé a construit le premier un alcoomètre fondé sur ce principe. Son appareil servait

à reconnaître si une liqueur alcoolique était plus ou moins riche en alcool. Cet instrument qu'il nommait pèse-esprit était gradué de la manière suivante: que nous allons indiquer

Il se composait d'une tige cylindrique terminée à sa partie inférieure par un renflement en verre; entre le renflement terminal et la tige se trouvait une sphère plus dilatée a

Dans l'eau pure à la température de 15° cet instrument affleurait vers la partie inférieure en un certain point où l'on inscrivait la division 10; plongé dans un mélange de 90 p d'eau distillée et 10 p de sel marin desséché il affleurait au-dessous de la division 10 puisque la liqueur était plus dense que l'eau. La température du mélange était toujours 15° L'intervalle de 0 à 10 était divisé en 10 parties égales et les divisions étaient prolongées au-dessus et au-dessous du 0. Dans l'alcool prodigieusement concentré de Baumé, cet instrument marquait 100

Cet instrument peut servir en même temps de densimètre; en désignant par V le volume de l'instrument jusqu'au 0, lorsque le point d'affleurement dans un liquide sera N, la densité x de ce liquide sera donné par la formule $\frac{V}{V+N} = \frac{\delta}{x}$

δ étant la densité du liquide salé qui a servi à marquer la division 0 et x étant la densité cherchée.

Alcoomètre de Gay-Lussac — Cet instrument sert à reconnaître la proportion centésimale d'un mélange d'eau et d'alcool. Il est gradué empiriquement au moyen de mélanges d'eau et d'alcool faits dans de certaines proportions.

Un volume V' d'eau étant mélangé à un volume V'' d'alcool, le volume total V est tel que l'on a

$$V < V' + V''$$

Cet alcoomètre se compose d'une tige cylindrique de verre terminée par un renflement à sa partie inférieure. Pour le graduer Gay-Lussac place dans des éprouvettes à la température de 15° les mélanges d'eau et d'alcool faits dans les proportions suivantes:

Première éprouvette	Eau 100	alcool 0
Deuxième ——	Eau 95	alcool Q.S. pour obtenir 100 en volume
Troisième ——	Eau 90	id
Quatrième ——	Eau 85	id
— — — —	—	—

au point d'affleurement dans la première éprouvette il marquait 0; au point d'affleurement dans la deuxième il marquait 5, dans la troisième 10, dans la quatrième 15, etc.

Les intervalles entre deux divisions consécutives étaient divisées en 5 parties égales.

Les divers degrés de cet instrument ne correspondaient pas à des volumes égaux de la tige.

Un de ces instruments étant donné on peut graduer plusieurs autres instruments sans faire les divers mélanges d'eau et d'alcool. On détermine expérimentalement deux points quelconque de l'échelle et après avoir placé les deux échelles parallèlement on joint les deux points que l'on a ainsi déterminés aux points correspondants de l'échelle type. Du point A où se rencontrent ces deux lignes on trace des traits jusqu'aux divers points de division de l'échelle type. L'intersection de ces lignes avec l'échelle à graduer donnera les points degrés correspondant de cette échelle.

100
80
80
75
A
5
0
0

Des tables ont été construites pour donner le titre réel de l'alcool lorsqu'on opère à des températures différentes de 15.°

Enfin des procédés empiriques ont été donnés pour reconnaître la richesse d'une liqueur alcoolique nous citerons l'essai à la preuve de Hollande

Picard